Elektronen-Energieverlustspektren an Be, Y, Gd, Yb und Lu

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

EKKEHARD RÖSCH

aus Laichingen

1969

Elektronen-Energieverlustspektren an Be,Y,Gd,Yb und Lu

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Ekkehard Rösch

aus Laichingen

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27.Februar 1969

Dekan: Professor Dr. H. Blume

1.Berichterstatter: Professor Dr. G. Möllenstedt
2.Berichterstatter: Professor Dr. F. Lenz

Inhaltsverzeichnis:

1) Einleitung

2) Elektronenkonfiguration der Seltenen Erden

3) Experimentelle Methoden

3.1. Herstellung und Kontrolle der Aufdampfschichten

3.2. Der elektrostatische Energieanalysator

4) Theoretische Grundlagen

5) Ergebnisse und ihre Deutung

5.1. Das Energieverlustspektrum von Be

5.2. Die Energieverlustspektren der Metalle Y, Gd und Lu

5.21 Volumenverluste

5.22 Oberflächenverluste

5.23 Niederenergetische Verluste

5.24 Messungen an Gd bei tiefen Temperaturen

5.25 4f- 4f- Anregungen in Gd

5.26 4f- Anregungen in Gd und Lu

5.3. Das Energieverlustspektrum von Yb

6) Zusammenfassung

7) Literaturverzeichnis

Inhaltsverzeichnis:

1) Einleitung

Die Methoden zur Untersuchung der Anregungsspektren von Elektronen in Festkörpern sind in den letzten Jahren verfeinert worden. Bei optischen Experimenten werden aus Reflexionsmessungen an dicken und aus Transmissionsmessungen an dünnen Schichten die optischen Konstanten $n(\omega)$ und $k(\omega)$ und daraus die komplexe transversale Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_\perp = (n + ik)^2$ gewonnen. Die Energieverlustanalyse schneller Elektronen liefert die Kenntnis der Energieverlustfunktion $\mathrm{Im}\,\frac{1}{\varepsilon_{\parallel}}$ [1]. Im Rahmen der Zufallsphasennäherung (Random Phase Approximation)sind in einem isotropen Medium bei großen Wellenlängen, wie sie optischen Experimenten entsprechen, die transversalen und longitudinalen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon_\perp$ und $\varepsilon_{\parallel}$ einander gleich. Optische Experimente geben im allgemeinen einen besseren Einblick in Interbandübergänge und niederenergetische Strukturen als die Untersuchung des Energieverlustspektrums. Die höchstauflösenden Elektronenenergieanalysatoren (Auflösung in der Größenordnung 10 meV), die in den letzten Jahren entwickelt wurden,[2,3,4] bieten im Vergleich zu optischen Verfahren jedoch den Vorteil, dass sie auf eine einfache Weise auch grössere Energiebereiche mit guter Auflösung erfassen.

Seit den grundlegenden Arbeiten von F.H. Spedding und Mitarbeitern [5], die sich mit der Darstellung der Elemente der Seltenen Erdengruppe in hoher Reinheit befassten, sind diese Metalle vor allem wegen ihrer magnetischen Eigenschaften Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden. Es liegen jedoch bis jetzt nur wenige experimentelle Ergebnisse optischer Eigenschaften von Seltenen Erdmetallen vor [6,7,8,9], so dass eine Untersuchung des Energieverlustspektrums schneller Elektronen wünschenswert ist.

2) Elektronenkonfiguration der Seltenen Erden

Tab. 1 bringt eine Obersicht der Elektronenkonfigurationen und Kristallstrukturen der Seltenen Erden. Das erste Element in der Reihe ist Lanthan, welches eine leere 4f-Schale und im Gegensatz zum vorangehenden Barium ein Elektron in der 5d-Schale besitzt. Zwischen Cer und Samarium wird die 4f-Schale aufgefüllt. Die Konfiguration $4f^7\ 6s^2$ von Europium mit halbgefüllter 4f-Schale liegt energetisch günstiger als die dreiwertige $4f^6 5d^1 6s^2$. Analog zum Europium verhält sich Ytterbium, bei welchem die 4f-Schale auf Kosten eines Valenzelektrons vervollständigt wird. Bei Lutetium als dreiwertigem Element ist die 4f-Schale vollständig gefüllt.

Tabelle 1

Elektronenkonfigurationen für das freie Atom und Kristallstrukturen der Seltenen Erden

Element	4f-Elektronen	Valenzelektronen 5d	6s	Kristallstruktur
Ba	0	0	2	bcc
La	0	1	2	hex
Ce	1	1	2	hex
Pr	2	1	2	hex
Nd	3	1	2	hex
Pm	-	-	-	-
Sm	5	1	2	rh
Eu	7	0	2	bcc
Gd	7	1	2	hcp
Tb	8	1	2	hcp
Dy	9	1	2	hcp
Ho	10	1	2	hcp
Er	11	1	2	hcp
Tm	12	1	2	hcp
Yb	14	0	2	fcc
Lu	14	1	2	hcp

Ein wesentlicher Unterschied von Europium und Ytterbium zu den übrigen Lanthaniden zeigt sich in ihrer kubischen Kristallstruktur, während die dreiwertigen Elemente mit Ausnahme von Samarium hexagonal sind.

Tab. 2 gestattet einen Vergleich der charakteristischen Eigenschaften von Strontium, Barium, Europium und Ytterbium untereinander sowie mit Gadolinium als typischen Vertreter der dreiwertigen Seltenen Erden. Ausserdem weisen Messungen der Druckabhängigkeit der Schmelzkurven,[10] des elektrischen Widerstandes [11] und des Reflexionsvermögens von Aufdampfschichten [12] auf die nahe Verwandtschaft zwischen Europium und Barium einerseits und Ytterbium und Strontium andererseits hin.

Tabelle 2

Vergleich physikalischer Eigenschaften zwischen Strontium, Barium und den zweiwertigen Seltenen Erden sowie Gadolinium, einem typischen Vertreter der dreiwertigen Lanthaniden

Eigenschaft	Sr	Ba	Eu	Yb	Gd
Schmelzpunkt ^{o}C	768	714	826	824	1312
Siedepunkt ^{o}C	1380	1640	1439	1427	3000
Dichte g/cm^3	2,6	3,5	5,26	6,98	7,89
Kompressibilität $cm^2/kg.10^6$	8,45	9,52	6,66	7,39	2,56
Sublimationswärme bei $298^{o}K$ kcal/mol)	39,2	42,5	42,6	40,0	82,4
Lineare thermische Expansion bei $298^{o}K \cdot 10^6\ ^{o}C^{-1}$	20	18,8	33,1	24,9	8,3
Atomvolumen $cm^3/g\text{-at}$	33,7	39	28,9	24,8	19,9

Von besonderem Interesse ist die Lage der 4f-Niveaus im Festkörper. Der unter der Annahme starker Bindung berechnete Abstand des 4f-Bandes in Gd von den 5d-6s-Bändern hängt sehr stark von den bei der Rechnung benutzten Potentialen ab; ausserdem sind hierbei inneratomare Austauschenergien nicht berücksichtigt worden[13].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Messung der charakteristischen Energieverluste der schweren Seltenen Erden Gd, Yb und Lu sowie des dreiwertigen hexagonalen Übergangselements Yttrium. Zum weiteren Vergleich dienen Messungen an Beryllium.

3) Experimentelle Methoden

3.1. Herstellung und Kontrolle der Aufdampfschichten.

Die angeführten Metalle werden unter Ultrahochvakuumbedingungen auf dünne freitragende Formvar-Folien aufgedampft. Für einige Experimente wurden noch Kohle- und Kollodium-Folien gewählt. Die Reinheit der Ausgangssubstanzen ist besser als 99,9 % (Fa. Koch-Light Laboratories Ltd., Engl.). Zur Evakuierung der Aufdampfanlage, die bis 90°C ausheizbar ist, wird eine Öldiffusionspumpe und ein Tiefkühlbaffle benützt. Die Verdampfung erfolgt aus Tantal - bzw. Wolframschiffchen. Durch Verwendung des aufzudampfenden Metalls als Getter kann der Druck der störenden Restgase weiterhin stark herabgesetzt werden; er liegt während des Aufdampfens bei maximal $5 \cdot 10^{-8}$ Torr. Ein Ionisationsmanometer IMG 2 der Fa. Balzers zeigt den Druck an. Ein Testglas in der unmittelbaren Nähe der Folienträger dient zur Ermittlung der Schichtdicke nach Tolansky. Die Aufdampfschichten werden im Siemens-Elmiskop in Abbildung und Beugung kontrolliert. Die Genauigkeit der Gitterkonstanten-Bestimmung ist besser als 1 %.

3.2. Der elektrostatische Energieanalysator.

Das Energieauflösungsvermögen von Spektrometern, die zur Untersuchung der charakteristischen Energieverluste schneller Elektronen in Festkörpern dienen, ist in der Regel durch die Energiebreite der thermisch ausgelösten Primärelektronen bestimmt. Durch Anwendung eines zweiten Analysators wird eine wesentliche Steigerung der Auflösung erreicht und damit die Analyse einer Feinstruktur der Energiespektren und die Messung der genauen Lage und Breite der Energieverluste ermöglicht.

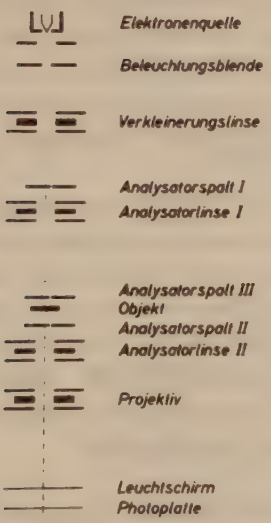

Fig. 1 Der elektrostatische Energieanalysator

Die Gesamtanordnung des verwendeten Energieanalysators zeigt Figur 1. Der als Monochromator dienende Analysator I und der Analysator II bestehen aus einer im Kaustik-Strahlengang[14] arbeitenden elektrostatischen Dreielektroden-Zylinderlinse und einem Analysatorspalt. Der Analysatorspalt III begrenzt in der Objektebene den bestrahlten Bereich. Das Projektiv dient zur Vergrösserung der Dispersion, die bei geerdetem Projektiv in der Registrierebene 300 µm/eV beträgt. Die Verkleinerungslinse soll den Einfluss der Quellengrösse auf die Auflösung möglichst klein halten.

Die Spalte werden mit Hilfe der intensitätsreichen Primärlinie justiert. Dann wird an die Analysatorlinse eine möglichst genau gemessene positive Spannung gelegt, so dass die Umgebung des zu erwartenden Energieverlustes scharf aufgezeichnet wird. Nach der Belichtung wird an der Lage der Primärlinie eine mögliche Drift des Spektrums kontrolliert. Am Rande des Spektrums gedruckte Eichmarken von 0,2 eV Abstand erleichtern die Auswertung.

Die Energieauflösung beträgt 20 meV bei einer Kathodenspannung von 30 kV. Aus Intensitätsgründen wird bei den vorliegenden Versuchen mit einer Auflösung von 50 - 100 meV gearbeitet; die Energieverlustwerte stammen immer aus einer grösseren Zahl von Messungen an Folien gleicher oder verschiedener Dicke. Durch Änderung der Spannung an der Analysatorlinse kann man auf eine sehr einfache Weise verschiedene Spektralbereiche untersuchen.

Zur weitgehenden Verhinderung einer Objektverschmutzung wird das Objekt mit einer mit flüssiger Luft gekühlten Kammer umgeben.[15,16] Das Objekt ist mechanisch und thermisch von dieser Objektkammer getrennt; es kann durch Wärmeleitung über einen Kupferstab bis -190°C abgekühlt und in gekühltem Zustand aus dem Strahlengang entfernt werden. Ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement in der Nähe

des Objekts dient zur Temperaturmessung. Die Anordnung des Objekts ist so gewählt, dass einerseits eine möglichst weitgehende Ausblendung der Restgasmoleküle erreicht, andererseits aber ein Auftreffen des Elektronenstrahls auf evtl. vereiste Blendenränder und somit eine Aufladung vermieden wird.

4.) Theoretische Grundlagen

Ritchie[17] hat die Wahrscheinlichkeit W der unelastischen Elektronenstreuung in einer Schicht der Dicke d berechnet. In der Schreibweise von Geiger und Wittmaack[18] ist

$$W(\hbar\omega,\theta)\, d(\hbar\omega)d\Omega$$

$$= -\frac{1}{2\pi^2 E_o} \quad \mathrm{Im}\left\{ \left(\frac{d}{a_o(\theta^2+\theta_E^2)} \right.\right.$$

$$- \frac{2\theta}{a_o k_o(\theta^2+\theta_E^2)^2} \quad \left.\left. \frac{\cosh(dk_o\theta) - \cos(dk_o\theta_E)}{\sinh(dk_o\theta)} \right) \frac{1}{\varepsilon} \right.$$

$$+ \frac{8\theta}{a_o k_o(\theta^2+\theta_E^2)^2 \left[1 - \exp(-2dk_o\theta)\right]} \times$$

$$\left(\frac{\cos^2(\frac{1}{2}dk_o\theta_E)}{\varepsilon+\eta \coth(\frac{1}{2}dk_o\theta)} + \frac{\sin^2(\frac{1}{2}dk_o\theta_E)}{\varepsilon+\eta \tgh(\frac{1}{2}dk_o\theta)} \right) \Bigg\} \times d(\hbar\omega)d\Omega \quad (1)$$

Dabei sind E_o die Energie und k_o die Wellenzahl der Primärelektronen, a_o der erste Bohrsche Radius,

$\theta_E = E/2E_o$ mit $E = \hbar\omega$

$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ die Dielektrizitätskonstante der Schicht

$\eta = \eta_1 + i\eta_2$ die Dielektrizitätskonstante des Mediums, welches die Schicht umgibt.

Gl.(1) lässt sich in Kurzschreibweise zusammenfassen zu

$$W(\hbar\omega,\theta)d(\hbar\omega)d\Omega = (P - Q_p + Q_- + Q_+)d(\hbar\omega)d\Omega \qquad (2)$$

P gibt die Wahrscheinlichkeit der Streuung in einem unendlich ausgedehnten Medium wieder; die übrigen Glieder beschreiben den Einfluss der Grenzflächen; der Anteil Q_p bewirkt dabei eine Schwächung des Volumenanteils P.

Volumen- und Oberflächenanteil haben verschiedene Abhängigkeiten vom Streuwinkel. Für $\theta = 0$ verschwindet der Einfluss der Schichtbegrenzung. Infolge der endlichen Apertur (10^{-4} rad) des Elektronenstrahls enthält das Energieverlustspektrum unter dem Streuwinkel $\theta = 0$ stets Oberflächenanregungen, deren Intensität von der Winkelbreite des primären Elektronenstrahls abhängt.

Für grössere Streuwinkel $\theta >> \theta_E$ ist $P \sim \theta^2$, während für Q $Q \sim \theta^{-3}$ gilt.

Die Lage des Maximums des Streuanteils für den Volumenverlust ergibt sich aus der Energieverlustfunktion $-\mathrm{Im}\frac{1}{\varepsilon} = \varepsilon_2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}$. Für $\varepsilon_2 << 1$ ist dieses Maximum gegeben durch

$$\varepsilon_1 = 0 \qquad (3)$$

Für freie Elektronen gilt[19]

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} + \frac{i\,\omega_p^2}{\omega\tau(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2})} \qquad (4)$$

mit $\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}$

n = Zahl der Elektronen/cm^3

e = Elementarladung

m = Elektronenmasse

$\varepsilon_1 = 0$ liefert $\omega^{x2} = \omega_p^2\left(1 - \frac{1}{(\omega_p\tau)^2}\right)$ (6)

und $\varepsilon(\omega) = \left(\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial\omega}\right)_{\omega=\omega^x}(\omega-\omega^x) + i\varepsilon_2(\omega^x)$

$$\sim (\omega-\omega^x) + \frac{i}{2\tau}$$

$$-\mathrm{Im}\,\frac{1}{\varepsilon} \sim \frac{1}{(\omega-\omega^x)^2 + \frac{1}{4\tau^2}} \qquad (7)$$

Die Linienform des Energieverlustspektrums lässt sich also in guter Näherung durch eine Lorentzkurve mit dem Maximum bei $E = \hbar\omega$ und der Halbwertsbreite $\Gamma = \hbar/\tau$ beschreiben.

Unter Vernachlässigung der Dispersion der Oberflächenverluste d.h. für $\coth(\frac{1}{2}\,dk_0\theta) \approx \tgh(\frac{1}{2}dk_0\theta) \approx 1$ (8)

was mit etwa 4 % Abweichung für $dk_0\theta = 4$ (9)

erfüllt ist, wird das Maximum von Q durch $\mathrm{Im}\,\frac{1}{\varepsilon+\eta}$ bestimmt. Ist eine Metallschicht von einem Medium der frequenzunabhängigen Dielektrizitätskonstanten $\eta=\eta_1+i\eta_2$ umgeben, dann ergibt sich die Lage des Maximums des Oberflächenverlusts aus der Bedingung

$$\varepsilon_1 + \eta_1 = 0 \qquad (10)$$

Mit Gl. (4) erhält man für die Lage des Oberflächenverlusts für eine Schicht mit freien Elektronen

$$E = \hbar\omega_s$$

$$\text{mit } \omega_s^2 = \omega_p^2 \left(\frac{1}{1+\eta_1} - \frac{1}{(\omega_p\tau)^2} \right) \qquad (11)$$

$$\varepsilon+\eta = \left(\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial\omega}\right)_{\omega=\omega_s} (\omega - \omega_s) + i(\varepsilon_2+\eta_2)$$

$$\sim(\omega - \omega_s) + i\frac{T_s}{2}$$

$$-\operatorname{Im}\frac{1}{\varepsilon+\eta} \sim \frac{1}{(\omega-\omega_s)^2 + \frac{T_s^2}{4}} \qquad (12)$$

Die Linienform wird wiederum durch eine Lorentzkurve beschrieben, deren Halbwertsbreite T_s von η_2 abhängt.

5) Ergebnisse und ihre Deutung

5.1 Das Energieverlustspektrum von Be.

Abb. 2 zeigt das Energieverlustspektrum von Be. Es weist einen Volumenplasmaverlust bei E = (18,53 ± 0,05)eV mit einer Halbwertsbreite Γ = (4,4 ± 0,4)eV auf.
Diese Ergebnisse stimmen gut mit Energieverlustmessungen geringerer Auflösung und ersten Bestimmungen der Energieverlustfunktion aus optischen Messungen im fernen UV überein.[21] Die Lage des Oberflächenverlustes bei E = (7,3 ± 0,1) eV liefert im Vergleich zu Angaben der statischen Dielektrizitätskonstanten von BeO(η_1=6,3)[22] einen zu kleinen Wert (η_1 = 5,4). Dabei ist jedoch zu bedenken, dass Gl. (1) bzw. (11) die Abhängigkeit der Lage des Oberflächenverlustes von der Dicke der Oxydschicht nicht wiedergibt. Gl. (11) beschreibt jedoch zwei Grenzfälle

[20]

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad \text{(oxydfreie Schicht: } n_1 = 1\text{)}$$

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+n_1}} \quad \text{(unendlich dicke Oxydschicht)}$$

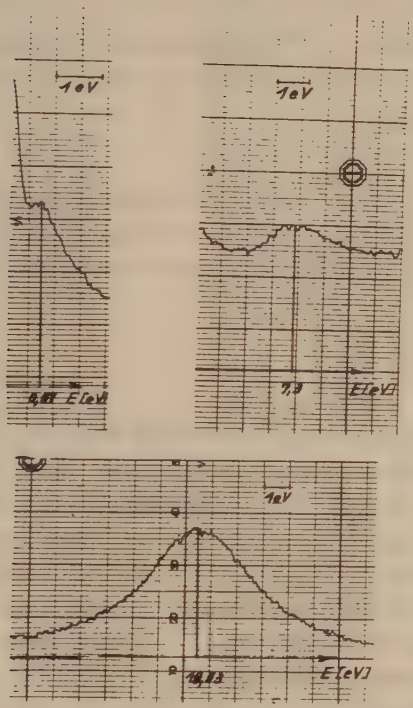

Fig. 2 Das Elektronen-Energieverlustspektrum von Be.

Die Deutung des Verlustes bei (0,97±0,05) eV als Interbandverlust steht nicht im Widerspruch zu den Messungen der optischen Konstanten von Shklyarevskii und Yarovaya[23]. Die dort angegebenen Fehler für n und k gestatten jedoch keine genaue Bestimmung des Maximums der Energieverlust-

funktion Im $\frac{1}{\epsilon}$. Neuere Messungen an Al[24] zeigen, dass Energieverluste im Bereich 0 - 2 eV Oberflächenverluste im Sinne der dielektrischen Theorie sind, sofern die Bedingung $|n|\coth(\frac{d}{2}k_0 0)<|\epsilon|$ erfüllt ist.

5.2. Die Energieverlustspektren der Metalle Y,Gd und Lu.

Fig. 3 zeigt als Beispiel das Energieverlustspektrum von Lu. (Die Tabelle gibt die genaue Lage der Verlustpeaks an.)

5.21 Volumenverluste

Charakteristisch ist das Auftreten breiter Volumenverluste im Bereich 10-20 eV; ihre Lage stimmt im Gegensatz zu Be nicht mit dem für die Valenz-Elektronen/Atom berechneten Volumenplasmaverlust

$$E = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}} \qquad (5')$$

überein.

Die Klärung dieser Verschiebung wirft die Frage nach der Elektronenstruktur und der Valenz bei diesen Metallen auf. Während bei geringer Bindung der Valenzelektronen und starker Bindung der Rumpfelektronen die Plasmafrequenz durch Festkörpereffekte nicht sehr beeinflusst wird, haben wir jetzt eine starke Wechselwirkung zwischen den Elektronenanteilen verschieden starker Bindung (in den äusseren s- und d-Bändern) zu erwarten. Wilson[25] zeigt an einem einfachen Modell, dass sich ausser Verbreiterungen auch Verschiebungen und Aufspaltungen der Energieverluste ergeben können.
Die Zustandsdichte-Kurve von Gd, die auf Grund der Messung der Energieverteilung der Photoelektronen vorgeschlagen worden ist,[26] zeigt eine hohe Zustandsdichte an der Fermioberfläche, die durch sich überlappende s-,p- und d-Bänder bedingt ist. Diese experimentellen Ergebnisse werden durch Berechnung der Energiebandstruktur von Gd[13] nach der nicht relativistischen APW-Methode gestützt, die

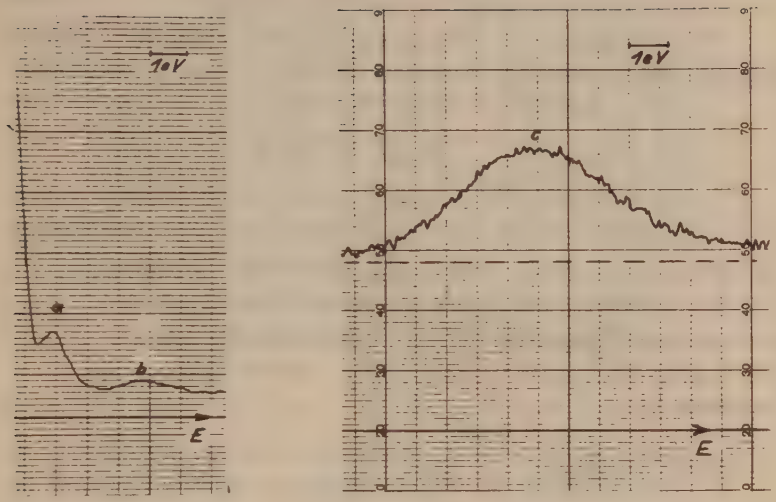

Fig. 3 Das Energieverlustspektrum der Metalle Y,Gd und Lu, dargestellt am Beispiel von Lu. Die folgende Tabelle enthält die gemessenen Werte.

	a(eV)	b(eV)	c(eV)
Y	1,19 ± 0,05	3,2 ± 0,2	13,87 ± 0,10
Gd	1,10 ± 0,05	3,2 ± 0,2	13,50 ± 0,10
Lu	1,24 ± 0,05	3,2 ± 0,2	15,41 ± 0,10

den starken Einfluss der d-Elektronenzustände deutlich machen. Nimmt man an, dass die Bindungszustände in den drei Metallen Y, Gd und Lu gleich sind, so sollte in erster Näherung die verschiedene Lage der Energieverluste durch das verschiedene Volumen V der Elementarzelle zu erklären sein, d.h. die Beziehung

$$E^2 \cdot V = \text{const.} \qquad (13)$$

erfüllt sein (s.Tabelle 3).

Tabelle 3

	Elektronen-Konfiguration	E(eV)	$a^2c(Å^3)$	$K(10^4 Å^3\ eV^2)$
Y	Kr $4d^1 5s^2$	13,87	76,3	1,47
Gd	Xe $4f^7 5d^1 6s^2$	13,50	76,3	1,39
Lu	Xe $4f^{14} 5d^1 6s^2$	15,41	68,3	1,55

Die Beziehung (13) lässt sich unter einfachen Annahmen aus Gl. (3) gewinnen. Dazu betrachtet man den Einfluß einer einzelnen Absorptionslinie ω_1 auf die Plasmonenenergie freier Elektronen.[25,1b)] Unter Vernachlässigung der Dampfung gilt

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{\omega_p^2 f_1}{\omega^2 - \omega_1^2} = \varepsilon^f(\omega) + \delta\varepsilon^b(\omega) \qquad (14)$$

Diese Aufspaltung der Dielektrizitätskonstanten in einen Anteil $\varepsilon^f(\omega)$ der freien Elektronen und einen Anteil $\delta\varepsilon^b(\omega)$ der gebundenen Elektronen liefert nun mittels Gl.(3) als Plasmafrequenz

$$\omega_p' \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \delta\varepsilon^b(\omega_p)}} \qquad (15)$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass $\delta\varepsilon^b$ eine kleine Korrekturgrösse ist, so dass ihr Wert bei ω_p genommen werden kann. Für $\omega_1 \lessgtr \omega_p$ ist $\delta\varepsilon^b(\omega_p) \lessgtr 0$ so dass also die Plasmonenenergie zu höheren (niedrigeren) Werten verschoben wird.

Wegen $\omega_p^2 \sim n \sim \frac{1}{V}$ ist (15) in anderer Schreibweise gerade die Beziehung (13).

Der Vergleich zwischen dem Obergangsmetall Y und den Seltenen Erden Gd und Lu zeigt,dass kein Einfluß der 4f-Elektronen

auf die Lage des Volumenverlustes festzustellen ist. Die Abweichung der K-Werte untereinander ist bei der einfachen Annahme eines Dichteeffektes verständlich. Ausserdem wurde (insbesondere bei Gd) festgestellt, dass die bei schlechterem Vakuum hergestellten Schichten höhere Plasmonenenergien besitzen, welche durch eine erhöhte Zahl der Elektronen im Leitungsband hervorgerufen werden. Die bei einem Gesamtdruck von 10^{-7} Torr aufgedampften Gd-Schichten weisen Störungen auf, die im Rahmen der Meßgenauigkeit der Bildung von Gd-Hydrid zugeordnet werden können (CaF_2-Typ mit a = 5,30 Å) [27].
Fig. 4 demonstriert die unerwünschten Störeinflüsse bei Gd, Fig. 5 zeigt dagegen die Beugungsdiagramme von Y und Lu.

5.22 Oberflächenverluste

Da infolge der endlichen Apertur des Elektronenstrahls das Energieverlustspektrum unter dem Streuwinkel $\theta = 0$ stets Oberflächenanregungen enthält, liegt es nahe, die Verluste bei 3,2 eV auf diese Weise zu deuten. Die Beziehung (10) gestattet es, die Lage ω_s des Oberflächenverlustes zu bestimmen. Für die quasifreien Elektronen mit einer einzigen Absorptionslinie folgt mit Gl. (14) aus Gl. (10)

$$\eta_1(\omega) + \varepsilon^f(\omega) + \delta\varepsilon^b(\omega) = 0 \qquad (16)$$

Nimmt man an, dass in der Nähe von $\omega_s \delta\varepsilon^b$ annähernd konstant ist und gleich $\delta\varepsilon^b(\omega_s)$ gesetzt werden kann, dann lässt sich bei frequenzunabhängigem η_1 Gl. (16) lösen. Unter Berücksichtigung der Plasmonendämpfung erhält man

$$\omega_s^2 \approx \omega_p^2 \left(\frac{1}{1+\eta_1+\delta\varepsilon^b(\omega_s)} - \frac{1}{(\omega_p\tau)^2} \right)$$

Fig. 4 Beugungsdiagramm einer Gd-Schicht (mit Störungen)

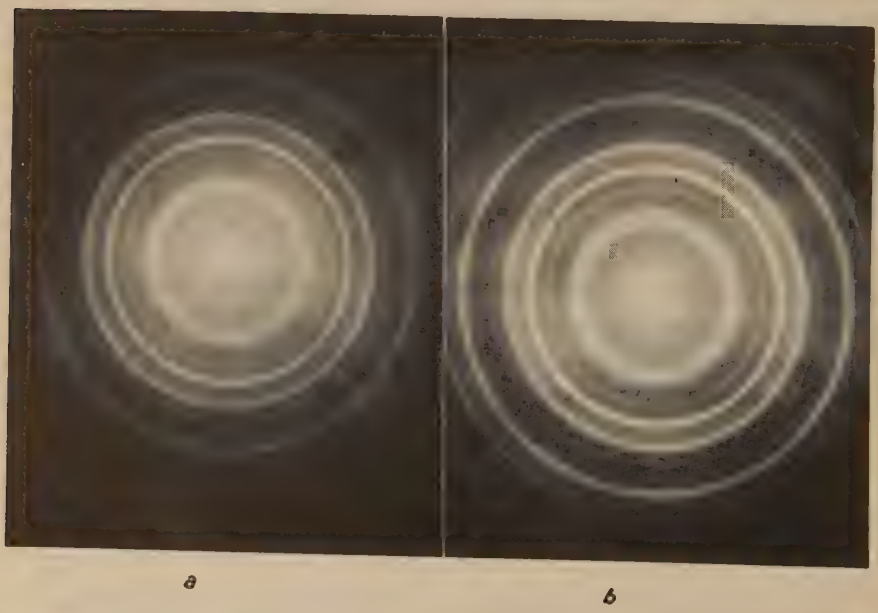

Fig. 5 Beugungsdiagramm a) einer Y-Schicht
b) einer Lu-Schicht

Unter der Annahme $\delta\varepsilon^b(\omega_s) < 1 + n_1$ folgt als weitere Vereinfachung

$$\omega_s^2 \approx \omega_p^2 \left(\frac{1}{1+n_1} - \frac{1}{(\omega_p \tau)^2} \right) \qquad (17)$$

Für Gd_2O_3 liegen Messungen optischer Konstanten $n(\omega)$ und $k(\omega)$ im interessierenden Bereich vor [28]; hier ist $n_1 \approx n^2 = 4{,}00$. Mit dem für drei Valenzelektronen/Atom berechneten $h\omega_p = 11{,}2$ eV und der gemessenen Halbwertsbreite $h/\tau \approx 4$ eV liefert Gl. (17)

$$h\omega_s \approx 3{,}0 \text{ eV}$$

Aus der guten Obereinstimmung des berechneten mit dem gemessenen Wert kann man schliessen, dass es sich bei dem 3,2 eV Verlust an Gd um einen Oberflächenverlust an der Grenzfläche Metall-Metalloxyd handelt. Dies dürfte auch für Y und Lu gelten. Der exakte Nachweis der Natur dieser Verluste durch Messung der Winkelabhängigkeit des Anregungsquerschnitts ist jedoch mit der photographischen Methode fast unmöglich.

5.23 Niederenergetische Verluste

Ähnlich wie bei Be treten bei Y, Gd und Lu niederenergetische Verlust kleiner Halbwertsbreite auf.

Y: $(1{,}19 \pm 0{,}05)$ eV
Gd: $(1{,}10 \pm 0{,}05)$ eV
Lu: $(1{,}24 \pm 0{,}05)$ eV

Die Deutung als Interbandverluste liegt nahe, da neuere Berechnungen der Zustandsdichte nach der relativistischen APW-Methode [29] zeigen, dass diese dicht unterhalb des Fermi-Niveaus ein Maximum aufweist. Ausserdem zeigen die

von Schüler[8] zusammengefassten früheren Bandberechnungen für Gd eine Häufung möglicher optischer Obergänge bei 1 eV. Ob es sich bei diesen Verlusten wie bei Al um Oberflächenverluste im Sinne der dielektrischen Theorie handelt, wird allerdings erst eine Messung der Winkelabhängigkeit des Anregungsquerschnitts zeigen.

5.24 Messungen an Gd bei tiefen Temperaturen

Ehrenreich, Philipp und Olechna[30] erzielten bei der Analyse der niederenergetischen optischen Eigenschaften von ferromagnetischem Nickel gute Obereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und theoretischen Bandberechnungen, indem sie eine Aufspaltung der Energiebandstruktur durch Austauschwechselwirkung berücksichtigten. Ein möglicher Mechanismus für die Erzeugung neuer Bandabstände beim Obergang in den ferromagnetischen Zustand von Gd wäre eine Aufspaltung des Leitungsbandes in "spin-up"- und "spin-down" Bänder über s-f-Austauschwechselwirkung[8]. Lichtoptische Messungen an ferromagnetischem Gd zeigen die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens[8] und das Auftreten von zwei Absorptionsbändern.[31] Es ist daher anzunehmen, dass der Obergang in den ferromagnetischen Zustand sich auch im Energieverlustspektrum bemerkbar macht. Die meisten Messungen bei ca. - 60°C und - 190°C (Objektkühlung mit Kohlensäureschnee in Methanol bzw. mit flüssiger Luft) weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit weder eine Aufspaltung noch eine Verschiebung des niederenergetischen Verlustes auf;in Fig.6a ist eine Struktur angedeutet, die Gegenstand späterer Untersuchungen mit verfeinerter Registriermethode sein wird. Die neueste Berechnung der Bandstruktur von Gd im ferromagnetischen Zustand[32] zeigt eine starke Anisotropie der Bänder verschiedener Spineinstellung, welche auch noch bei den verwendeten Schichtdicken von ca. 300 Å bei einer Kristallitgrösse von ca. 50 Å vorhanden sein

dürfte und vielleicht das Fehlen einer zusätzlichen ausgeprägten Struktur im Energieverlustspektrum bei tiefen Temperaturen erklärt.

5.25 4f- 4f Anregungen in Gd.

Von den Salzen der Seltenen Erden her sind scharfe optische Absorptionslinien wohl bekannt, die von 4 f - 4f-Obergängen herrühren. Mit der photographischen Methode kann im Energie-Verlustspektrum wegen der unmittelbaren Nähe der Primärlinie der Bereich E > 0,5 eV erfasst werden; hier treten bei Gd keine Verlustlinien auf, die 4f - 4f-Obergängen entsprechen; diese Anregungen werden wegen ihrer geringen Obergangswahrscheinlichkeit von den anderen Anregungen überdeckt.

5.26 4f-Anregungen in Gd und Lu.

Für Gd und Lu findet man im Gegensatz zu Y eine schmale Verlustlinie geringerer Intensität bei E = 5,8 eV (Fig.7). Dies weist darauf hin, dass es sich um einen weiteren Volumenverlust in Gd und Lu handelt. Die Messungen von Blodgett und Mitarb.[26] legen die Deutung nahe, dass es sich um den Obergang der 4f-Elektronen zum Fermi-Niveau handelt.

5.3. Das Energieverlustspektrum von Yb.

Das Energieverlustspektrum von Yb weist bei E = 9,80 eV einen Volumenplasmaverlust auf. Tabelle 4 zeigt den Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten des Volumenplasmaverlustes von Sr (versch. Autoren) und Yb.

Tabelle 4

	$E(eV)_{ber.}$	$E(eV)_{exp.}$	Verhältnis
Sr	7,05	7,8[33]	1,1
		8,1[34]	1,15
Yb	8,15	9,80	1,20

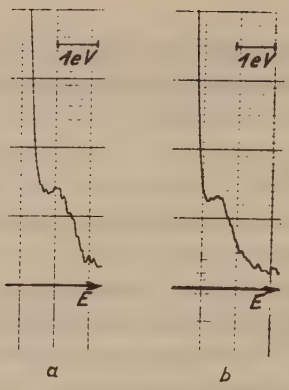

Fig. 6 Energieverlustspektren von Gd
a) bei - 60°C ; b) bei + 25°C

Fig. 7 Das Energieverlustspektrum von Lu bei 5,8 eV

Die Abweichungen sind wegen der Bandstruktur mit zwei sich überlappenden Leitungsbändern nicht verwunderlich. Ausserdem neigt Yb beim Aufdampfen zu Hydridbildung[35] (Fig.7).

Die beiden angeführten Messungen an Sr zeigen ausserdem Verluste, die bezüglich ihrer Lage und Deutung nicht übereinstimmen:

3,6 eV Oberflächenverlust[33]

4,0 eV Volumenverlust[34]

Der 3,2 eV-Verlust an Yb kann einem Oberflächenverlust zugeordnet werden. Diese Deutung legt das Fehlen einer Struktur bei 3,2 eV im optischen Spektrum nahe. Bei dem weiteren Verlust bei 1,75 eV dürfte es sich um einen Interbandübergang handeln.
Ein zusätzlicher Verlust, welcher aus Obergängen der 4f-Elektronen zum Fermi-Niveau herrührt, konnte bei den wenigen erhaltenen reinen, jedoch zu dicken Yb-Schichten bis jetzt nicht gefunden werden.

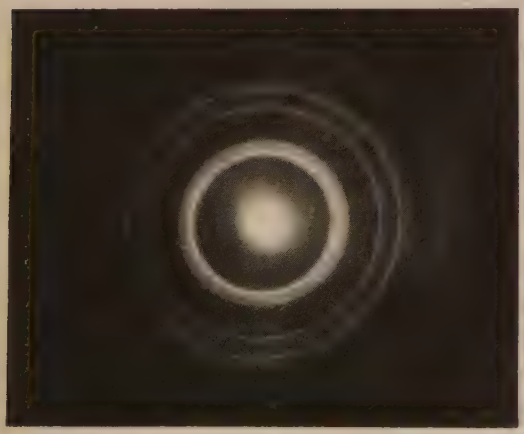

Fig. 8 Beugungsdiagramm einer Yb-Schicht

6) Zusammenfassung

Mit einem hochauflösenden Energieanalysator wurde das Energieverlustspektrum schneller Elektronen an Aufdampfschichten von Be,Y,Gd,Yb und Lu untersucht. Die Messungen an Be stehen in Obereinstimmung mit früheren Energieverlustmessungen und einer neuesten Bestimmung der Energieverlustfunktion im fernen UV. Während bei Be das Modell freier Elektronen zutrifft, weisen die dreiwertigen Metalle Y,Gd und Lu im Bereich E > 10 eV Quasiplasmaverluste auf, welche den starken Einfluss sich überlappender Bänder zeigen. Die Verluste bei 3,2 eV werden als Oberflächenverluste und die Verluste bei 1,1 eV als Interbandübergänge gedeutet.

Messungen an Gd bei ca. - 60°C und -190°C zeigen weder eine Verschiebung noch eine Aufspaltung des Verlustes bei 1,1 eV. Die intensitätsarmen Verlustlinien an Gd und Lu bei E = 5,8 eV werden in Obereinstimmung mit Messungen der Energieverteilung von Photoelektronen den Obergängen der 4f-Elektronen zum Fermi-Niveau zugeordnet.

Im Energieverlustspektrum von Yb zeigt sich die nahe Verwandtschaft dieses Metalls zu Sr.

Beugungsdiagramme weisen auf unerwünschte Störeinflüsse beim Aufdampfen von Gd und Yb hin.

Herrn Professor Dr.G.Möllenstedt möchte ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit danken. Herrn Dr.C.Schüler danke ich herzlich für die Anregung und stetige Unterstützung dieser Arbeit. Wertvolle Diskussionen und Hinweise verdanke ich Herrn Dr.K.H.Gaukler.

Literaturverzeichnis:

1) Zusammenfassende Darstellungen:
a) Pines, D.: Elementary Excitations in Solids. New York: Benjamin 1962
b) Raether,H.:Springer Tracts in Modern Physics 38, 84 (1965)
c) Geiger,J.: Elektronen und Festkörper. Braunschweig: F. Vieweg 1968

2) Gaukler,K.H.:Z.Physik 196, 85 (1966)

3) Boersch, H.,J.Geiger und W. Stickel, Z.Physik 180, 415 (1964)

4) Hartl,W.A.M.: Z.Physik 191, 487 (1966)

5) Zusammenfassende Darstellung: Spedding, F.H. und A.H. Daane: Metallurgical Reviews 5, 297 (1960)

6) Kern, E.: Z.Physik 148, 37 (1957)

7) Tannhäuser, A.: Z.Physik 170, 526 (1962)

8) Schüler, C.Chr.: Optical proporties and electronic structure of metals and alloys.p.221 Amsterdam North-Holland 1966

9) Müller, W.E.: Physik kondens.Materie 6,243 (1967)

10) Jayaraman, A.: Phys.Rev. 135, A 1056 (1964)

11) Stager, R.A. und H.G. Drickamer: Phys.Rev. 131, 2524(1963) Phys.Rev. 133,A 830 (1964)

12) Müller, W.E.: Phys.Letters 17 82 (1965)

13) Dimmock, J.O., A.J.Freeman und R.E.Watson: Optical properties and electronic structure of metals and alloys. p. 237. Amsterdam: North-Holland 1966

14) Dietrich, W.: Z.Physik 151, 519 (1958)

15) Ennos, A.E.: Brit.J.Appl.Phys. 4, 101 (1953) Brit.J.Appl.Phys. 5, 27 (1954)

16) Heide, H.G.: Z.angew.Physik 15, 116 (1962)

17) Ritchie, R.H.: Phys.Rev. 106, 874 (1957)

18) Geiger, J. und K. Wittmaack: Z.Phys. 195, 44 (1966)

19) Kittel, C.: Introduction to Solid State Physics. J.Wiley (1966) S. 227

20) La Villa, R.E. und H. Mendlowitz: Appl.Opt. 4, 955 (1965)

21) Toots, J.,H.A.Fowler und L.Marton: Phys. Rev. 172, 670 (1968)

22) Geller, R.F., P.J.Yavorsky, B.L.Steiermann,A.S.Craemer: J.Res.nat.Bur.Stand. 36, 277 (1947)

23) Shklyarevskii, J.N. und R. Yarovaya: Optics and Spectroscopy 11, 355 (1961)

24) Imbusch, A.: Z.Physik 216, 94 (1968)

25) Wilson, C.B.: Proc.Phys.Soc.(London) 76, 481 (1960)

26) Blodgett, A.J.,W.E.Spicer, A.Y-C.Ju.: Optical properties and electronic structure of metals and alloys.p.246. Amsterdam:North-Holland 1966

27) Sturdy, G.D. und R.N.R.Mulford:Journ.Amer.Chem.Soc.78, 1083 (1956)

28) Hass,G.,J.B.Ramsey und R. Thun:Journ.Opt.Soc.Am.49,116 (1959)

29) Keeton,S.C. und R.L.Loucks:Phys.Rev. 168,672 (1968)

30) Ehrenreich,H.,H.R.Philipp und D.J.Olechna:Phys.Rev.131, 2469 (1963)

31) Hodgson,J.N. und B.Cleyet: Private Mitteilung

32) Watson,R.E.,A.J.Freeman und J.P.Dimmock:Phys.Rev.167, 497 (1968)

33) Hartley,B.M.: Physics Letters 27 A , 499 (1968)

34) Kunz,Chr.:Z.Physik 196,311 (1966)

35) Korst,W.L. und J.C.Warf:Inorg.Chemistry 5, 1719 (1966).

Ekkehard Rösch
74 Tübingen
Rümelinstrasse 12

L E B E N S L A U F

Am 11. Juni 1934 wurde ich, Ekkehard Friedrich Rösch, als Sohn des Kaufmanns Adolf Rösch und seiner Ehefrau Maria,geb.Hummel, in Laichingen-Alb geboren. Von Herbst 1941 bis Frühjahr 1945 besuchte ich die Volksschule in Laichingen, von 1945 bis 1951 die dortige Oberschule. Ab 1951 war ich Schüler der Oberschule Geislingen/Steige, an der ich im Frühjahr 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Mein Studium der Naturwissenschaften mit dem Hauptfach Physik begann ich im Mai 1954 an der Universität Tübingen. Nach der Diplom-Vorprüfung im Wintersemester 1957/58 arbeitete ich ab WS 58/59 im Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof.Dr.G.Möllenstedt auf dem Gebiet der Feldelektronen- und Feldionenemission. Meine Diplomarbeit "Versuch des Nachweises der Wellennatur von Ionenstrahlen durch Beugung an einer Kante" beendete ich im SS 1963. Am 2. Juni 1965 schloss ich mein Studium mit der Diplomhauptprüfung ab. Seither bin ich im Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen angestellt und befasse mich mit der Messung von Elektronen-Energieverlusten an dünnen Schichten. Die Untersuchungen zum Dissertationsthema "Elektronen-Energieverlustspektren an Be, Y, Gd, Yb und Lu" unter Anleitung von Prof.Dr.G.Möllenstedt begann ich im Oktober 1966 und schloss sie im Dezember 1968 ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

in Physik: Auwärter, Braunbek, Breitling, Dachs, Elwert, Kossel, Krüger, Lenz, Möllenstedt, Molière, Stumpf, Wildermuth;

in Mathematik: Huppert, Kamke, Kneser, Müller, Pickert, Wielandt;

in Chemie: Rüdorff, Wittig.

Druckbüro Frau Elly HUTH, 74 Tübingen